

09/286 05 PCT/JP 99/04748

日 本 国 特 許 庁 EU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT 26 NOV 1999

08.10.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月 2日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第247665号

出 願 人

Applicant (s):

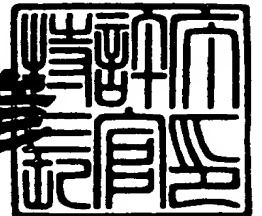
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3077924

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3582

【提出日】 平成10年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00
C08F 20/18

【発明の名称】 重合体、重合体の製造方法及び組成物

【請求項の数】 21

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

 【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

 【氏名】 北野 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

 【氏名】 藤田 雅幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

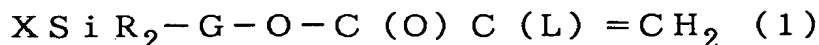
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体、重合体の製造方法及び組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に一般式1で表わされるケイ素化合物、を反応させることから成る少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を製造する方法。

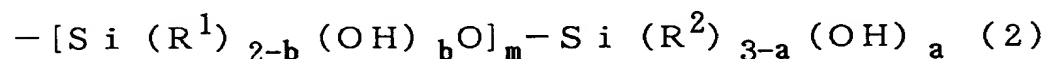


（式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレン基であり、Lは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基より選択される）

【請求項2】 Gは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ から成る群より選択される式により表され、Lは水素原子またはメチル基より選択される請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ビニル系重合体（I）の重合体主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを重合して製造される場合の請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 ビニル系重合体（I）のシラノール基が一般式2で示される請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。



（式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$ （ R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。）

【請求項 5】一般式 2 における m が 0 である請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】ビニル系重合体 (I) が、リビングラジカル重合により製造されるものである請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合である請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】原子移動ラジカル重合の触媒である金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄よりなる群より選択される金属の錯体である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】ビニル系重合体 (I) が、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に、ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つ化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこのケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものである請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランである請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法により得ることができる、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体。

【請求項 13】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が 1.8 未満である請求項 12 記載の重合体。

【請求項 14】請求項 12 又は 13 に記載の重合体を含む硬化性組成物。

【請求項 15】光重合開始剤を含有し、光及び電子線の照射により硬化することを特徴とする請求項 14 記載の硬化性組成物。

【請求項 16】光重合開始剤が光ラジカル開始剤である請求項 15 記載の硬化性組成物。

【請求項 17】光重合開始剤が光アニオン開始剤である請求項 15 記載の硬化

性組成物。

【請求項 18】熱重合開始剤を含有し、加熱により硬化することを特徴とする請求項 14 記載の硬化性組成物。

【請求項 19】ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 14～18 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 20】アニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 14～18 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 21】（メタ）アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の光及び電子線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を製造する方法、該重合体及び該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基（ロ）含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0003】

(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。

一方、アルケニル基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0004】

特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0005】

一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高くと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった

問題が生じる。

【0007】

さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル官能性基を、ラジカル重合により重合される（メタ）アクリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

一方、光硬化性組成物においては、多くの場合、アクリル官能性基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大いなる問題となっている。これを回避するためにアクリル官能性基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものなどは得られない。

【0008】

本発明は、上記に鑑み、分子末端にアクリル官能性基を高い比率で有するビニル系重合体及びその製法を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に一般式1で表わされるケイ素化合物を反応させることから成る少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を製造する方法である。



（式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレン基であり、Lは水素原子または

炭素数 1～20 の炭化水素基より選択される)

なお、本発明におけるアクリル官能性基とは、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{L})=\text{CH}_2$ (Lは上記に同じ) で表される基を意味するものである。

【0010】

本発明に用いられる重合体 (I) は、好ましくは分子量分布が狭い。

本発明に用いられる重合体 (I) は、好ましくはリビングラジカル重合により製造され、さらに好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

本発明に用いられる重合体 (I) は、好ましくは、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に、ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこのケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

【0011】

また本発明は、本発明の方法により得ることができる重合体である。この重合体は本発明の方法により製造されたものに限定されるものではない。

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、硬化性組成物として利用される。この硬化性組成物は、好ましくは、光開始剤を添加した光あるいは電子線硬化性組成物、あるいは、熱開始剤を添加した熱硬化性組成物である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) に一般式 1 で表わされるケイ素化合物、を反応させることから成る少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を製造する方法である。



(式中、R は 1～14 の炭素原子を有する炭化水素基または 1～10 の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、X は加水分解性基であり、G は 1～4 の炭素原子を有するアルキレン基であり、L は水素原子または

炭素数 1～20 の炭化水素基より選択される)

一般式 1 において、限定はされないが、G は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ から成る群より選択される式により表され、L は水素原子またはメチル基より選択されることが好ましい。

<<重合体 (I)>>

以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) について説明する。

【0013】

重合体 (I) のシラノール基は、限定はされないが、一般式 2 で示されるものが例示される。

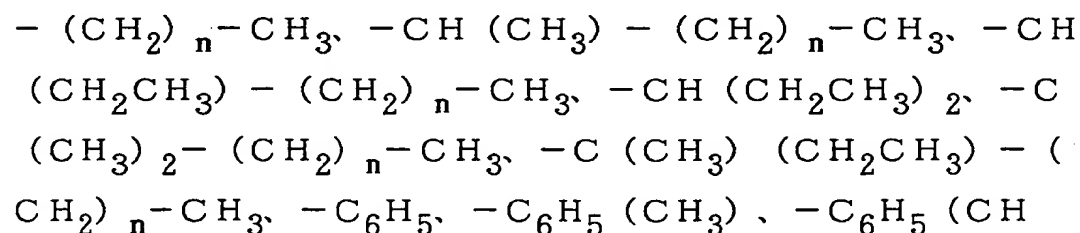


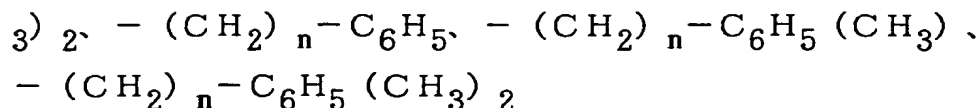
(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$ (R' は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は 0, 1, 2, または 3 を、また、 b は 0, 1, または 2 を示す。 m は 0～19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

限定はされないが、一般式 2 において $m=0$ であるシラノール基が好ましい。

【0014】

R^1 および R^2 の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。





(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

重合体(I)のシラノール基としては、さらに具体的には、 $-Si(CH_3)_2OH$ 基が好ましい。

【0015】

重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(

メタ) アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー; スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー; パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー; 無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル; フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル; マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー; アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類; エチレン、プロピレン等のアルケン類; ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0016】

重合体(I)の分子量分布、すなわち重量平均分子量(Mw)と数平均分子

量 (M_n) の比 (M_w/M_n) については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては 1.8 未満が好ましく、より好ましくは 1.7 以下、さらに好ましくは 1.6 以下、さらに好ましくは 1.5 以下、さらに好ましくは 1.4 以下、さらに好ましくは 1.3 以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムや THF を、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0017】

重合体 (I) の分子量については特に制限はないが、500~100000 の範囲にあるのが好ましい。分子量が 500 以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000 以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

<重合体 (I) の製造>

以下に本発明の少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール含有重合体の適当な合成法については、*Advances in Inorganic Chemistry* vol. 42, p. 142 (1995) の P. D. Lickiss の論文を参照できる。

【0018】

基本的には、重合体 (I) は、限定はされないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこのケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

【0019】

この工程について詳細に説明する。

<重合>

アルケニル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0020】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0021】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0022】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすること

ができる。

【0023】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0024】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0025】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、11

7巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0026】

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ($=N-O\cdot$) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0027】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1

～10モルが適当である。

【0028】

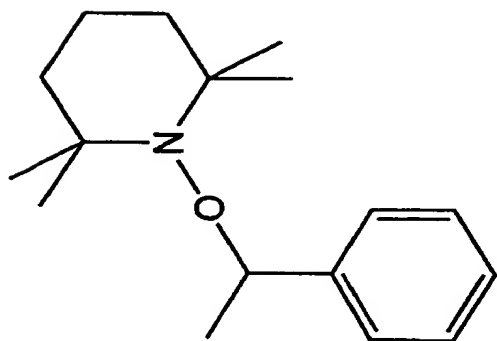
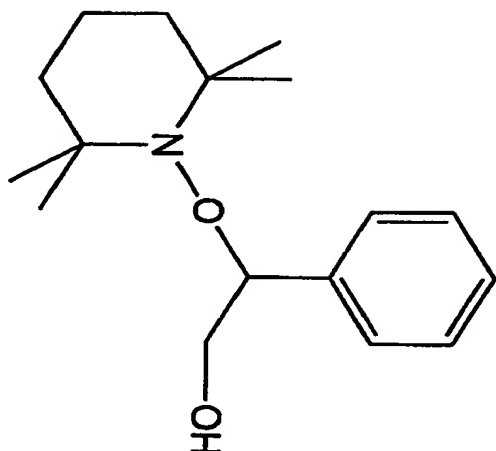
ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジー-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0029】

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0030】

【化 1】



【0031】

アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

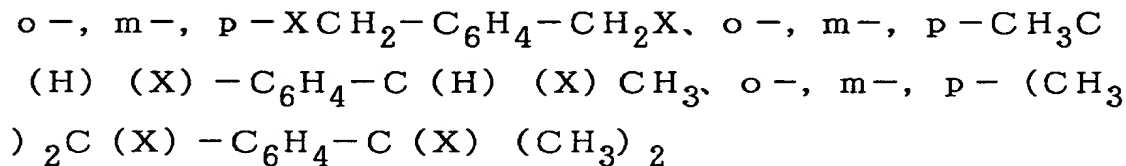
【0032】

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

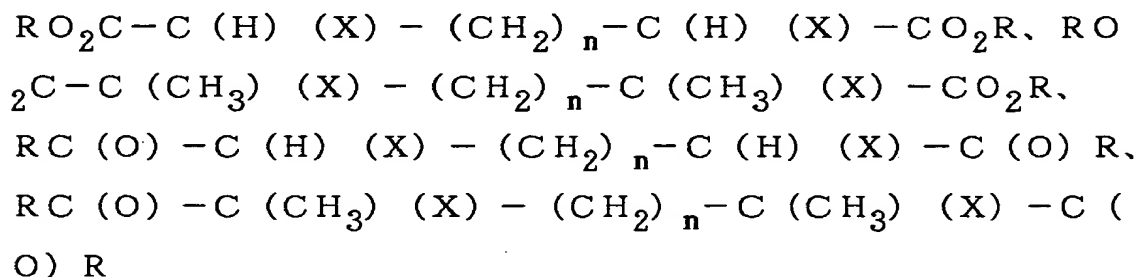
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

【0033】

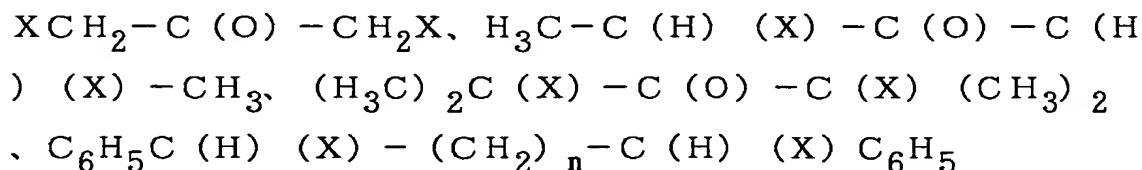
この重合法を用いて架橋性のビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、



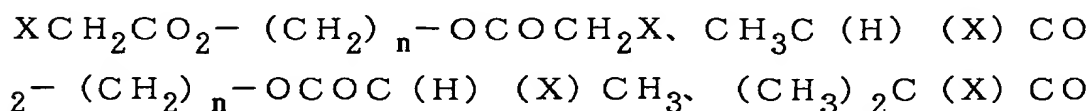
（ただし、上記式中、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す）



（上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す）

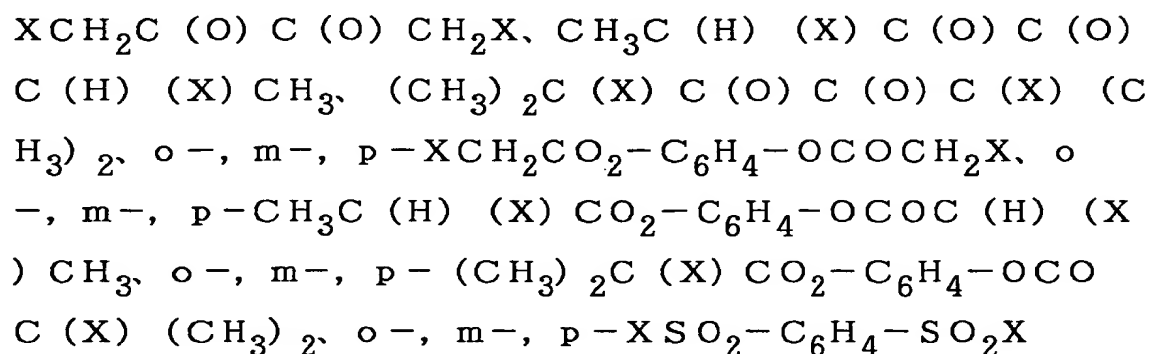


（上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す）





(上記式中、nは1～20の整数を表す)



(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0034】

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0035】

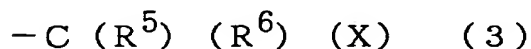
この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

＜アルケニル基導入＞

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、以下の(A)～(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式3で示されるものが好ましい。



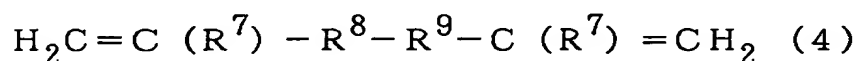
(式中、R⁵およびR⁶はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

【0036】

上記合成法 (A) の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (A-a) ~ (A-b) の方法などを挙げることができる。

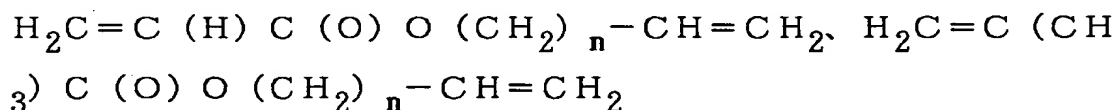
(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式 4 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



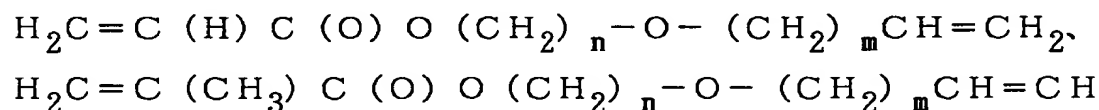
式中、 R^7 は水素またはメチル基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 R^8 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $o-$, $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^9 は直接結合、または 1 個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。 R^8 がエステル基のものは (メタ) アクリレート系化合物、 R^8 がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。上記一般式 4 における R^9 としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $o-$, $m-$, $p-$ フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ や $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0037】

上記一般式 4 の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のもの好ましい。



上記の各式において、 n は 0 ~ 20 の整数を表す。



2

上記の各式において、 n は 1 ~ 20 の整数、 m は 0 ~ 20 の整数を表す。

$o-$, $m-$, $p-$ ジビニルベンゼン、 $o-$, $m-$, $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

$4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}$
 $\text{H}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)$
 $=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$
 $\text{H}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)$
 $=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}$
 $=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}$
 $\text{H}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$
 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$
 $_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

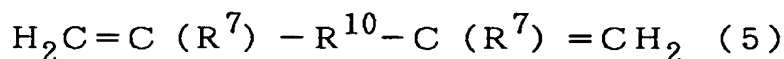
【0038】

なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0039】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式5に示される化合物等が挙げられる。



式中、 R^7 は水素またはメチル基を表し、互いに同一でも異なってもよい

。 R^{10} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の

有機基を表す。

【0040】

上記一般式 5 に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

上記合成法 (A) の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から (A-b) の方法が好ましい。

【0041】

上記合成法 (B) における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 3 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (B-a) ~ (B-d) の方法などを挙げることができる。

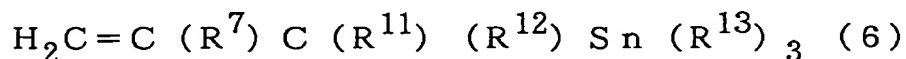
【0042】

(B-a) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 3 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式 3 のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0043】

アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式 6 で示される化合物が好ましい。



式中、 R^7 は上述したものと同様である。 R^{11} および R^{12} は水素、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、または炭素数 7 ~ 1

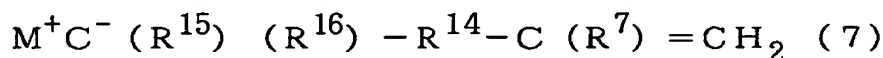
0のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^{13} は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。

【0044】

上記一般式6の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0045】

(B-b) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式7等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



式中、 R^7 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は上述したものと同様である。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。

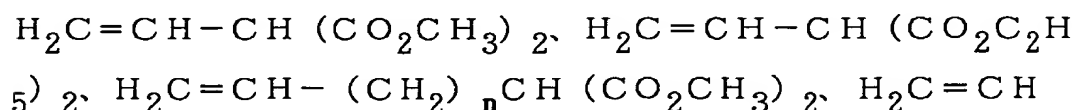
【0046】

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0047】

上記一般式7のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

一般式7のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。



$-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-$
 $C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-$
 $CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-$
 $CH_2CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-$
 $CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nNO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2NO_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$

上記式中、 n は1～10の整数を表す。

【0048】

上記化合物からプロトンを引き抜き一般式7のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のよう

な化合物が例示できる。

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

【0049】

上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0050】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアル

コール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0051】

上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式7で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

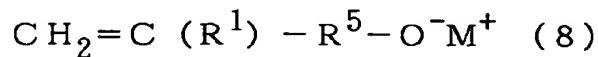
【0052】

金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

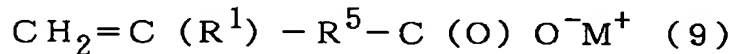
【0053】

(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式8等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式9等で表されるアルケニル基含有カ

ルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^1 、 R^5 および M^+ は上述したものと同様である。



式中、 R^1 、 R^5 および M^+ は上述したものと同様である。

【0054】

一般式8および9で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のよう化合物：

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (m 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。)、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、0~13の整数を表す。)等のカルボキシル基含有化合物；

等が挙げられる。

【0055】

上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式 8 あるいは 9 のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式 7 のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0056】

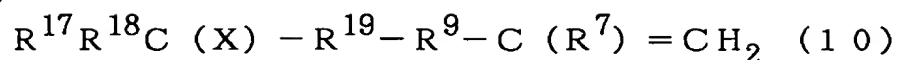
上記合成法 (B) の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 3 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを (B-d) の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d) の方法の中では一般式 9 等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

【0057】

有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 3 の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0058】

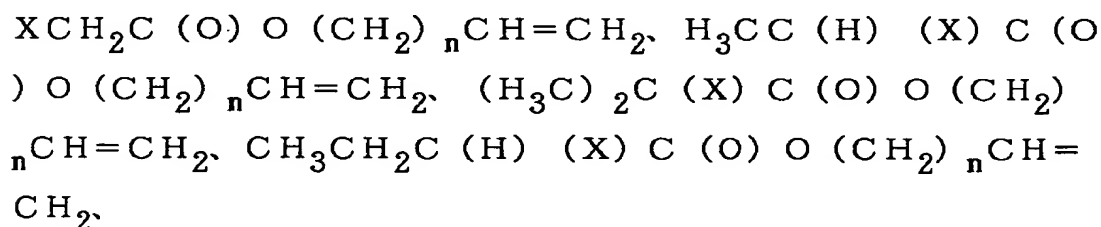
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式 (10) に示す構造を有するものが例示される。



式中、 R^7 、 R^9 および X は上述したものと同様である。 R^{17} 、 R^{18} は水素または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したものを表す。 R^{19} は $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。

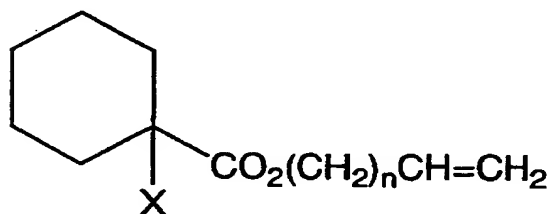
【0059】

一般式10で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



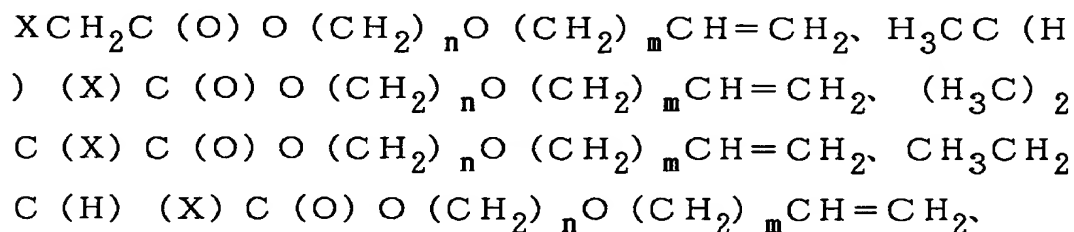
【0060】

【化2】



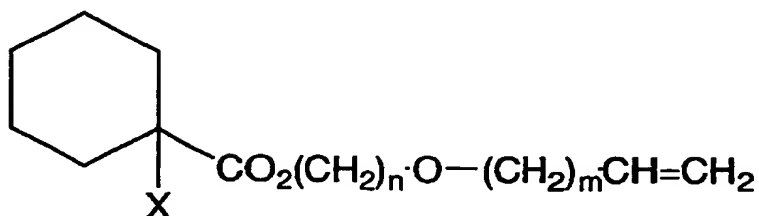
【0061】

上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。 n は0~20の整数を表す。



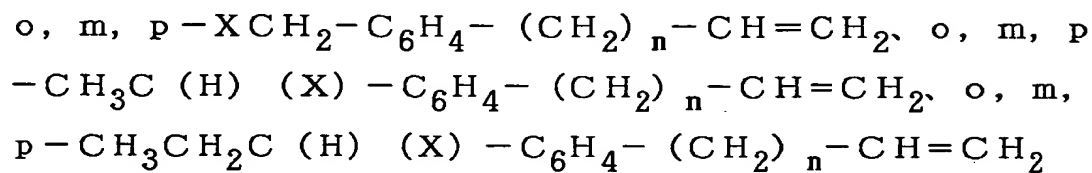
【0062】

【化 3】

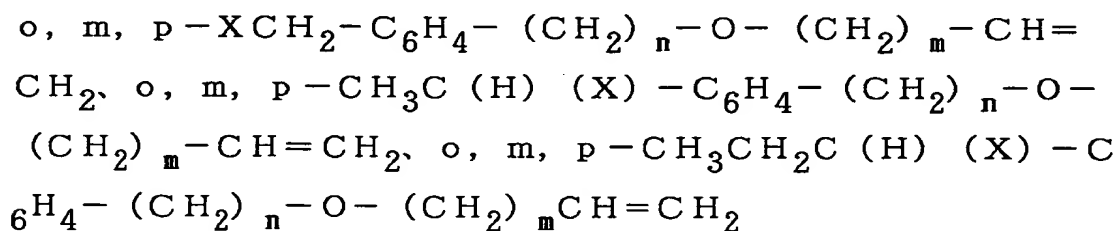


【0063】

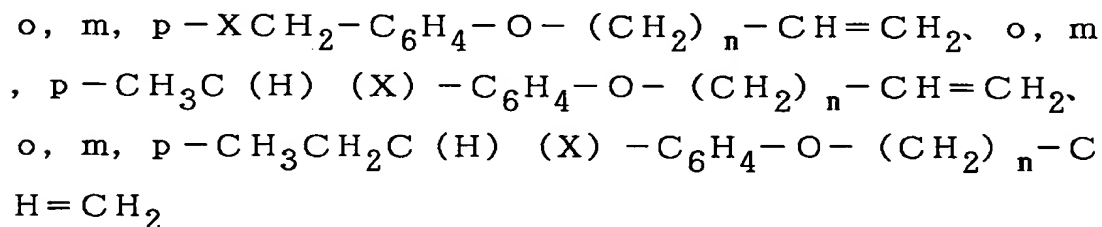
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を、mは0～20の整数を表す。



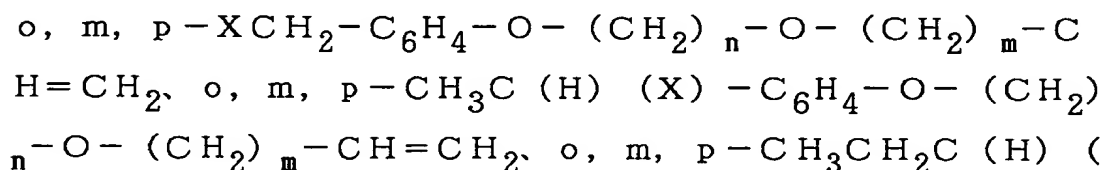
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

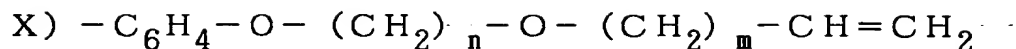


上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す。

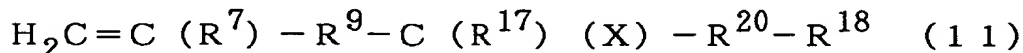




上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

【0064】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式11で示される化合物が挙げられる。



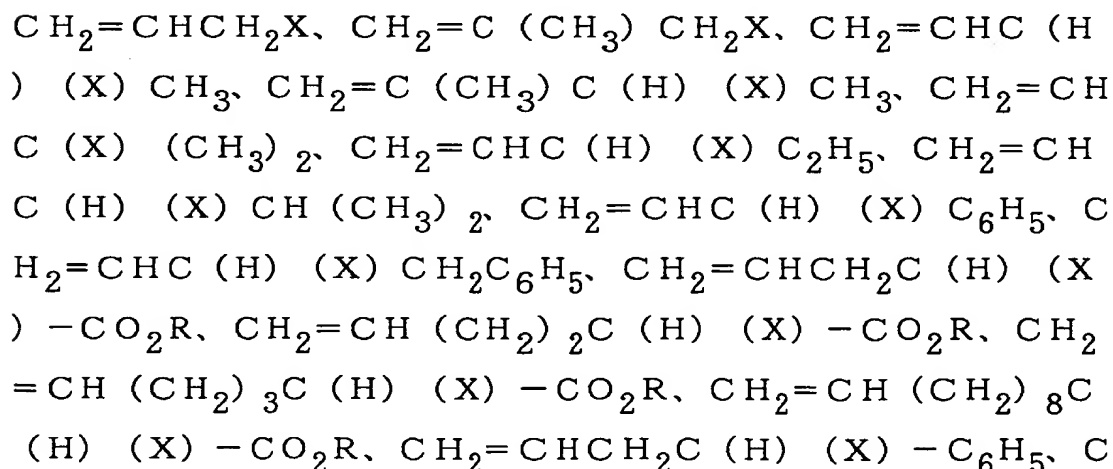
式中、 R^7 、 R^9 、 R^{17} 、 R^{18} 、Xは上述したものと同様である。 R^{20} は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。

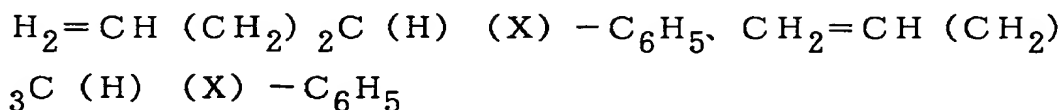
【0065】

R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでも良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{20} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{17} としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0066】

上記一般式11の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。

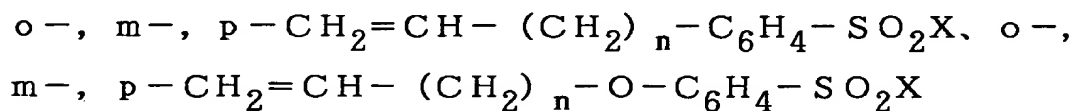




上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【0067】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

【0068】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式3で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0069】

末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、

1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；

シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソ

フタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；

硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0070】

上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(C-a)～(C-d)の方法などを挙げることができる。

【0071】

なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(D-a)～(D-i)の方法により得ることができる。

(C-a) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0072】

(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル

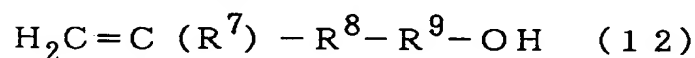
系重合体を（メタ）アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0073】

（C-d）酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

（C）の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す（D-a）～（D-f）のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

（D-a）リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



式中、 R^7 、 R^8 および R^9 は上述したものと同様である。

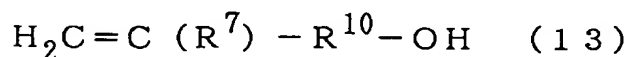
【0074】

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

（D-b）リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0075】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式13に示される化合物等が挙げられる。



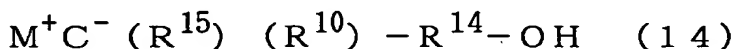
式中、 R^7 および R^{10} は上述したものと同様である。

上記一般式（18）に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリ

ルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(D-c) 特開平 4-132706 号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式 3 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 3 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、一般式 14 に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

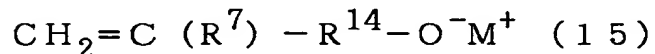


式中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{10} は上述したものと同様である。

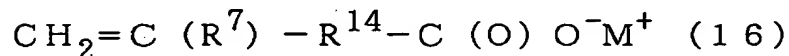
【0076】

(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 3 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(D-f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 3 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 15 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 16 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^7 、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。



式中、 R^7 、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。

【0077】

本発明では (D-a) ~ (D-b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (D-b) の方法がさらに好ましい。

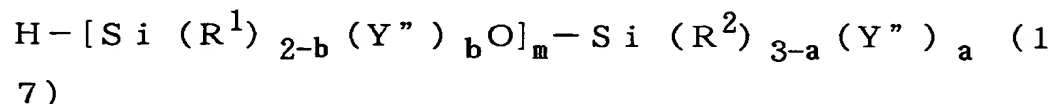
また (D-c) ~ (D-f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (D-f) の方法がさらに好ましい。

<ヒドロシリル化反応>

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基 (ロ) を導入することができる。

【0078】

ケイ素原子と結合した加水分解性基 (イ) とヒドロシリル基 (ロ) を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式 17 で示される化合物が挙げられる。”



(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y'' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

この内、 $m=0$ のものが好ましい。

【0079】

Y'' としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロロシラン、特にジメチルクロロシランが好ましい。

【0080】

ケイ素原子と結合した加水分解性基（イ）とヒドロシリル基（ロ）を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基（ロ）を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基（ロ）を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量用いるのが好ましい。

【0081】

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0082】

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以

外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

【0083】

ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

【0084】

ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ で行われる。

＜加水分解反応＞

上記のようにして製造された重合体末端のシリル基の水酸基以外のケイ素原子と結合した加水分解性基(イ)含有を加水分解するとシラノール基に変換することができる。

【0085】

ケイ素原子と結合した加水分解性基(イ)が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、 Pd/C 触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる(J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることができる。

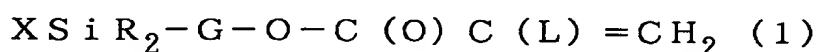
【0086】

ケイ素原子と結合した加水分解性基(イ)がハロゲン基、特に塩素である場

合には、限定はされないが、加水分解は一般に0～60℃において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重碳酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

＜アクリル官能基の導入＞

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）と、一般式1で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。



（式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレン基であり、Lは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基より選択される）

一般式1において、限定はされないが、Gは $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ および $\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-}$ から成る群より選択される式により表され、Lは水素原子またはメチル基より選択されることが好ましい。

【0087】

この反応において、Xは重合体（I）のシラノール基と縮合してシロキサン（即ち、 Si-O-Si ）結合を形成することができる、または加水分解して SiOH 基を形成することができるケイ素に結合された加水分解性基であり、そして前記ケイ素化合物の方は次にシラノール官能性ビニル系重合体（I）の SiOH と縮合されてシロキサン結合を形成する。X基はシラノール官能性ビニル系重合体（I）を製造するために使用されたケイ素原子と結合した加水分解性基（イ）とヒドロシリル基（ロ）を併せ持つケイ素化合物と関連して前に述べたケイ素原子と結合した加水分解性基（イ）より選択される。好ましくはXは塩素であり、そして特に好ましいケイ素化合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロロシランまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシランかのいずれかである。

【0088】

この反応は典型的に有機溶媒溶液（例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物）の中で行われる。熟練した技術者は理解するように、この縮合のため用いられる反応温度は個々のX基に依存するであろう。何故ならばある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要とするからである。その要求される特定の組み合わせは当業者の知識の十分範囲内にあり、そして最適の組み合わせは型どおりの実験により容易に決定される。ある好ましい実施態様において、Xは塩素でありかつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは0～100℃である。

【0089】

また、本発明は、本発明の方法により得ることができる少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体である。この重合体は本発明の方法により製造されたものに限定されるものではない。

<<硬化性組成物>>

本発明は、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物でもある。

【0090】

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、加熱により、あるいは、光及び電子線の照射により硬化することができる。

<光及び電子線硬化性組成物>

以下に本発明の光及び電子線の照射により硬化する硬化性組成物について説明する。

【0091】

本発明の光及び電子線硬化性組成物は、好ましくは、光重合開始剤を含む。

本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開

始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0092】

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500 nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等が開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0093】

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001～10重量部が好ましい。

本発明の硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましい。

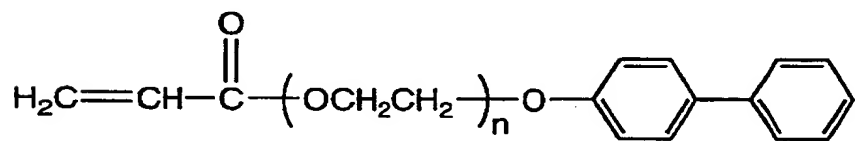
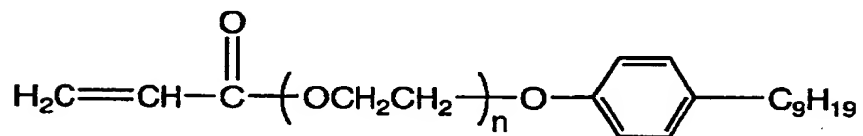
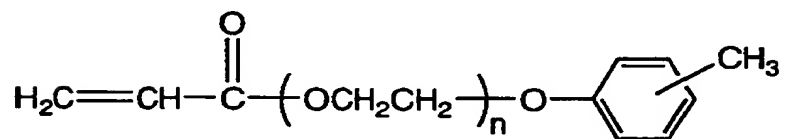
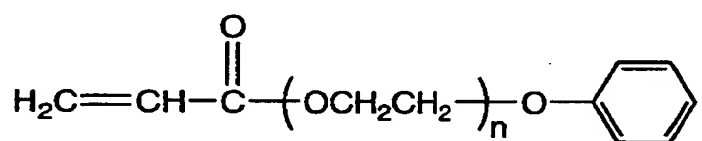
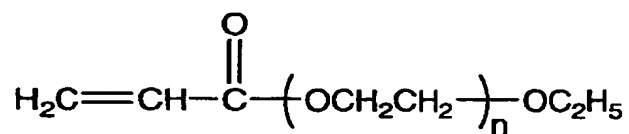
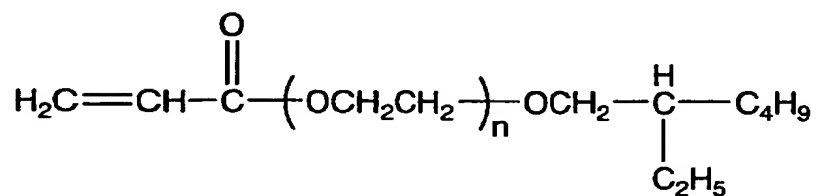
が、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0094】

上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることもできる。

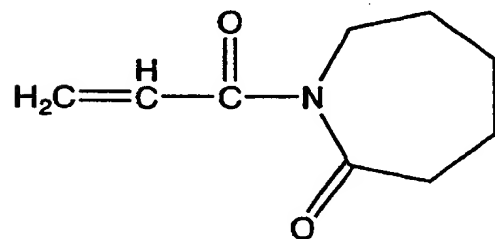
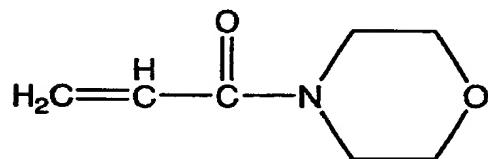
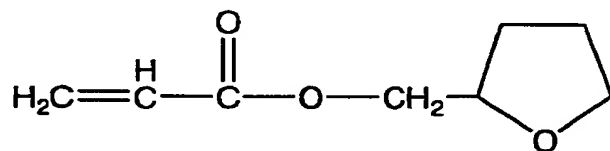
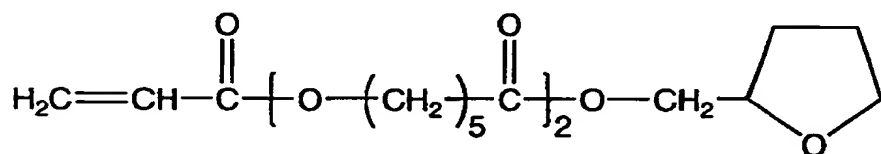
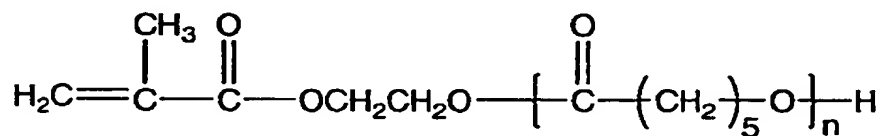
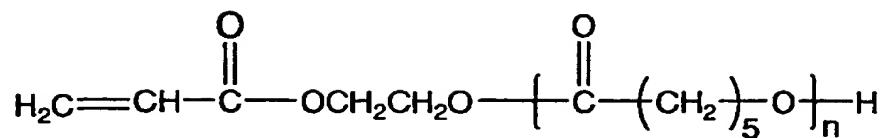
【0095】

【化 4】



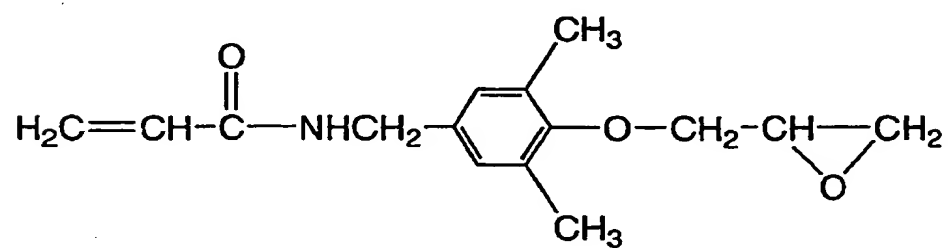
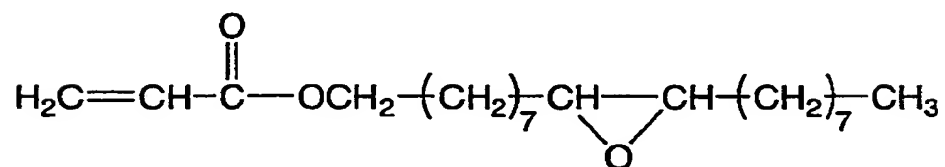
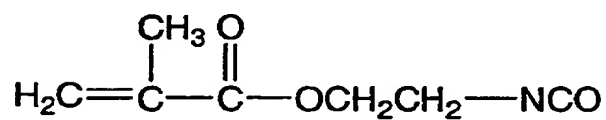
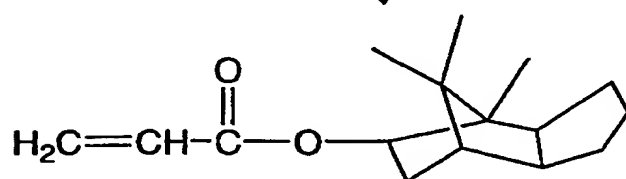
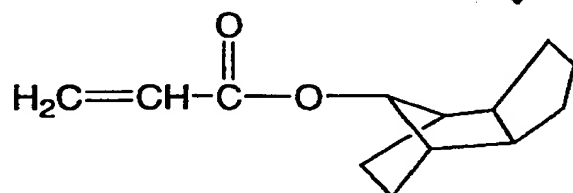
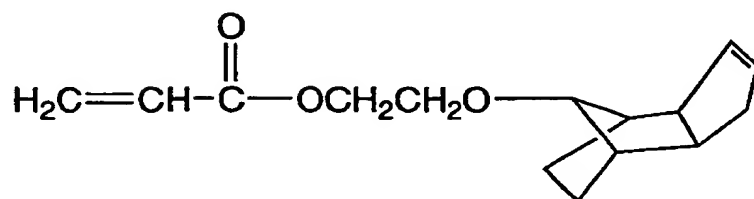
【0096】

【化 5】



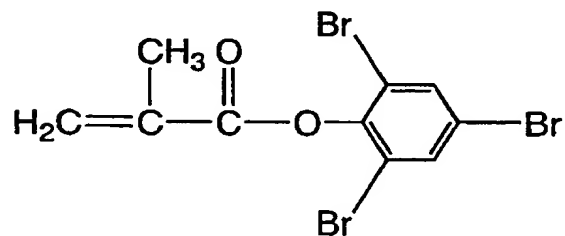
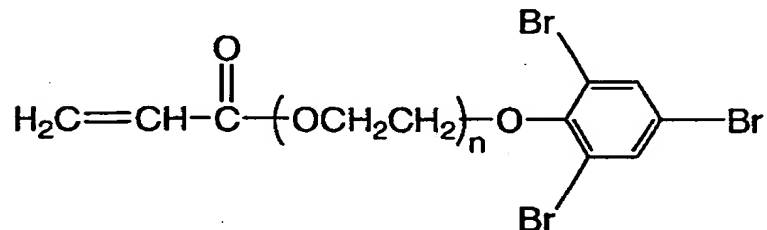
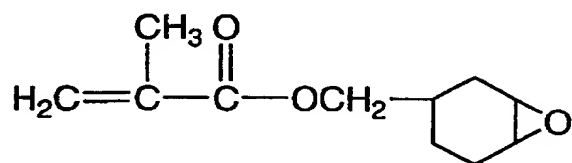
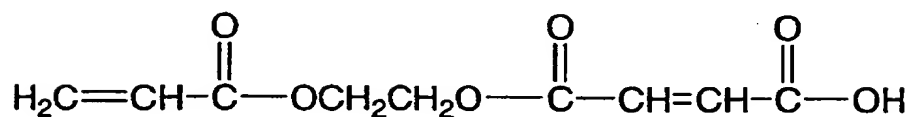
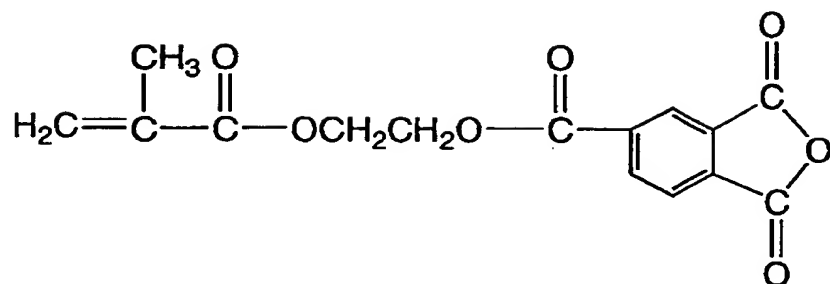
【0097】

【化 6】



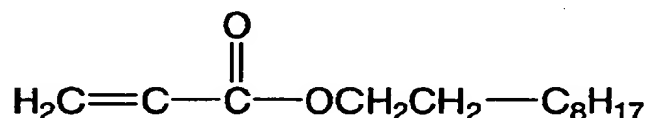
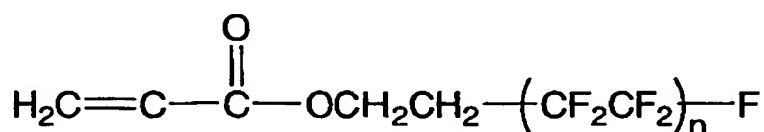
【0098】

【化 7】



【0099】

【化 8】



【0100】

スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート 2-(2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テトラブromoビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレ

ングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0101】

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0102】

本発明の光及び電子線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

本発明の重合体は、上記の光及び電子線硬化性組成物以外に、各種の硬化性組成物に利用でき、また、マクロモノマーとしての利用が可能である。本発明の硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガ

スケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

<熱硬化性組成物>

以下に本発明の加熱により硬化する硬化性組成物について説明する。

【0103】

本発明の熱硬化性組成物は、好ましくは、熱重合開始剤を含有する。

本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0104】

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigono x 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0105】

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウ

ム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス（酸化還元）開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0106】

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス（メチルイソブチレート）、*t*-ブチルパーオキシピバレート、及びジ（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0107】

本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好ましくは約0.025～2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

【0108】

本発明の硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の

基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0109】

上記のモノマーの具体例としては、上述した光及び電子線硬化性組成物についての説明の中で述べた(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどのモノマーを用いることができる。

【0110】

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0111】

本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～150℃の範囲内が好ましく、70℃～130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

【0112】

本発明の重合体は、熱硬化性組成物以外に、各種の硬化性組成物に利用でき

、また、マクロモノマーとしての利用が可能である。本発明の硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

<その他の硬化>

さらに、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体はアミン橋かけ剤の添加により、すなわち、ミカエル付加反応を経由して硬化されることができることもまたここにおいて予期されている。

【0113】

【実施例】

以下にこの発明を実施例に基づき説明するが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

製造例 1

末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

50 ml フラスコに臭化第一銅 0.63 g (4.4 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン 0.76 g (4.4 mmol)、アセトニトリル 5 ml、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 1.6 g (4.4 mmol)、アクリル酸ブチル 44.7 g (349 mmol) を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で 70℃ 7 時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端に Br 基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で 10700、分子量分布 1.15 であった。

末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

窒素雰囲気下、200 ml フラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル） 35 g、ペンテン酸カリウム 2.2 g (16.1 mmol)、DMAc 35 mL を仕込み、70℃ で 4 時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精

製により除去した。この重合体と等重量の珪酸アルミ（協和化学製：キョーワード 700 PEL）をトルエンに混合し、100℃で攪拌した。4 時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は 43 Pa・s であり、数平均分子量は GPC 測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で 11300、分子量分布 1.12 であった。また ^1H -NMR 分析より求めた重合体 1 分子あたりのアルケニル基の個数は 1.82 個であった。

【0114】

【発明の効果】

本発明によれば、容易に少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を得ることができる。この重合体は、末端にシラノール基を有するビニル系重合体から導かれ、この重合体は好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造されるため、官能基導入率、分子量分布等がよく制御されており、この重合体を各種硬化性組成物に用いた場合の物性の改善及び制御が可能である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明は、分子末端にアクリル官能性基を高い比率で有するビニル系重合体及びその製法を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 本発明は、
少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に一般式 1 で表わされるケイ素化合物、を反応させることから成る少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を製造する方法である。



（式中、R は 1 ～ 14 の炭素原子を有する炭化水素基または 1 ～ 10 の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、X は加水分解性基であり、G は 1 ～ 4 の炭素原子を有するアルキレン基であり、および L は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基より選択される）

本発明に用いられる重合体（I）は、好ましくは分子量分布が狭い。

本発明に用いられる重合体（I）は、好ましくはリビングラジカル重合により製造され、さらに好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)